



優先権主張  
昭和46年10月9日

(A) 特許願

昭和46年10月8日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称 インフラベインゾロロ カンコロセイコンゴロフ  
印刷版製造用の感光性混合物
2. 発明者  
住所 ドイツ国6715ラムプスヘイム・テオドルー  
氏名 ホイス・シュトラース  
ヘルムート・バルツインスキー (外1名)
3. 特許出願人  
住所 ドイツ国6700ルードウィグヒスヘーフェン  
氏名 カール・ボツシヌーストラース8  
(名称) (908) パーディツシエ・アエリン・ウント・ゾーグ  
・フアブリク・アタエンゲゼルシャフト  
代表者 フリードリッヒ・ヘウプテ  
同 ヨアヒム・ヘーゼ  
国籍 ドイツ国
4. 代理人  
住所 東京都港区芝西久保保川町24番地 双葉ビル  
氏名 弁理士 (8404) 小林 正 雄  
〒105 電話 (591) 0914 番

5. 添付書類の目録
- |    |                  |       |
|----|------------------|-------|
| 方式 | (1) 明 細 書        | 1 冊   |
| 審査 | (2) 図 面          | 1 冊   |
|    | (3) 願 書 原本       | 1 冊   |
|    | (4) 要 約 書 及び 訳 文 | 各 1 冊 |
|    | (5) 優先権証明書及び訳文   | 各 1 冊 |

明 細 書  
発明の名称  
印刷版製造用の感光性混合物

特許請求の範囲

場合により光開始剤及び重合防止剤を含有する、

(A) 全混合物に対し40~97重量%の、本質的に

(A1) Aに対し15~80重量%の、少なくとも

1000の分子量を有する水溶性のビニルピロ

リドン重合体及び

(A2) Aに対し20~85重量%の、少なくとも

500の分子量を有しそのカルボキシル基含

量が重合体ポリカルボン酸の少なくとも5

重量%である、水又はアルカリ水溶液に可

溶か又はこれらの中で膨潤可能なポリカル

ボン酸から成る混合物及び

(B) 全混合物に対し3~60重量%の、混合物A

と融和し、常圧において100℃より低い温度で

沸騰せず、少なくとも主要部分が1個より多

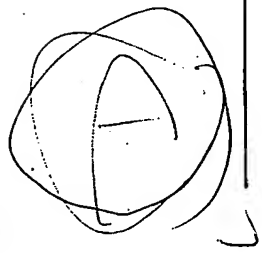
くの光重合可能なオレフィン性不飽和2重結

合を有するオレフィン性不飽和単量体

②特願昭 46-78812 ①特開昭 47-865  
④公開昭47.(1972) 5.8  
審査請求 無 (全 8 頁)

⑩ 日本国特許庁  
⑬ 公開特許公報

庁内整理番号  
6946 46  
6906 46  
②日本分類  
116 A415  
103 81



からの感光性混合物を基礎とする、印刷版製造用の感光性混合物。

発明の詳細な説明

本発明は、感光性混合物を用いて支持体を被覆し、そして係に従って露光させることにより印刷版を製造するための感光性混合物に関する。特に本発明は平版印刷版製造用の感光性混合物ならびに平版印刷製の製造に関する。

オフセット印刷法に用いられる平版印刷版を製造するための感光性混合物は自公知である。技術水準により好んで用いられるオフセット印刷法においては可溶性の重合体化合物を、たとえばジアルコ化合物又はクロム酸塩を用いて光により誘起される架橋により不溶性にする。続いて非露光部分を洗浄除去することにより平版レリーフ型が得られる。この場合感光層は水による膨潤可能な支持体材料上にある。少ない印刷部数及び品質上特に高価でない印刷のためには、支持体は親水剤たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロースを用いて被覆された寸法

安定性の紙から成る。質のよい印刷及び高い印刷部数のためには、粗面化されそして(又は)腐食された表面を有する金板、好ましくは亜鉛、アルミニウム又はクロムが用いられる。

前記方法は多くの欠点を有する。すなわち像による露光ののちになお多くの処理工程、たとえば現像及び固定を必要とする。

水でぬれる金板表面の粒状の肌目は腐食及び掻き傷に対しきわめて敏感である。従つてこれはたとえ例えばナトリウムカルボキシメチルセルローズを用いて被覆することにより保護されなければならない。他の欠点は、網目式露面を用いる場合に個々の網目点が生ずる支持体の表面のあらさにより不均一な増感を与えられることである。

親水性の層を露光により疎水性にする方法は、これまで少数が存在するにすぎない。「光印刷」の名称の下に、灰色調のために網目を用いずに操作する方法が公知となつた。この場合は感光ゼラチン層が入射光により次第に硬化される。

- 3 -

つた。さらに本発明の目的は、高い部数の平版印刷のために充分機械的に安定である平版印刷型を製造することであつた。その上この平版印刷型はできるだけ、網目状原因ならびに連続的灰色調を有する原因を通しての像による露光のいすれにも用いうるものでなければならなかつた。さらにこの平版印刷型は、可能な印刷部数及び印刷中の色調安定性に関して光印刷法にまさるものでなければならなかつた。

本発明者らは、

- (A) 全混合物に対し40~97重量%の、本質的に  
(A1) Aに対し15~80重量%の、少なくとも1000の分子量を有する水溶性の確状N-ビニルピロリドン重合体及び  
(A2) Aに対し20~85重量%の、少なくとも500の分子量を有しそのカルボキシル基含量が重合体ポリカルボン酸の少なくとも5重量%である、水又はアルカリ水溶液に可溶か又はこれらの中で酸解可能なポリカルボン酸から成る混合物及び

- 5 -

開 昭47-8657 の

しかしゼラチン層は機械的にあまり安定でないので、この印刷版を用いては少ない印刷部数が可能であるにすぎない。その上印刷工程中にゼラチンの水分吸収量が変化し、従つて制御困難な色調のずれを生ずる場合がある。

最近公知となつた印刷版の製法(ドイツ特許第1447977号公開(公報))によれば、ポリエチレンオキッド及びフェノール樹脂の混合物に有機スルホン酸を加えたものから成る親水層を、重クロム酸アンモニウムの存在下に光的作用により疎水性とする。この方法の欠点は、でき上つた露光版の修正を行なうことができないことである。さらにこの方法においては露光時間が満足でない。

本発明の目的は、すぐれて簡単に任意の寸法安定性の支持体上、たとえば木材、紙、金属又は人造物質の上に塗布することができ、そして像による露光ののちさらに現像工程を経ることなく直接平版印刷型として用いることができる、露光層の露光に満する混合物を見出すことである。

- 4 -

- (B) 全混合物(A+B)に対し3~40重量%の、混合物Aと酸和し、常圧において100℃以上の温度で煮沸せず、少なくとも主要部分が1個より多くの光重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有するオレフィン性不飽和単量体

からの密な混合物を基礎とし、そして好ましくは全混合物(A+B)に対し0.01~2.0重量%の光開始剤を含有する感光性混合物が、光重合に際してその臨界ぬれ張力(その定義についてはたとえばContact Angle and Wettability, Adv, Chem. Ser. 43, p.12, 1964参照)を次第に度し、そして印刷型等に平版印刷型の製造に著しく通することを発見した。

本発明者らはさらに、前記の感光性混合物を基礎とする露光層を寸法安定性の支持体上に施し、そして場合により混合物中に重合が起こらない60~150℃の温度で短時間乾燥したのち、少なくとも部分的に光を通す陰面又は陽面を通して露光層を像により露光することにより、その後の現像工程を経ることなく直接迅速かつ簡単に平版

- 6 -

印刷型を製造しうることを見出した。

この際透明原図の灰色調をまず網目点に分割する必要はなく、これを直接印刷版上に複写することができる。この場合の利点は、平版印刷型製造のための混合物の露光がわずかな時間、一般に90秒以下の時間を要するにすぎないことである。その上本発明の感光性混合物を用いて製造された平版印刷型はその良好な機械的安定性により高い印刷部数の印刷を可能にし、そして印刷中に良好な色調安定性を有する。こうして製造された平版印刷型においてはさらに修正の目的で、像により露光されて完成された平版印刷型の一部分を適宜な溶剤たとえば苛性ソーダ又は苛性カリの水溶液又はアルコール溶液を用いてはぎ取り、そして再び被覆したのちさらに像により露光することができる。本発明の感光性混合物を用いることのさらに他の利点は、種々の支持体材料上のその良好な固着である。

本発明の混合物は本質的に

(A) (A1) 少なくとも1000の分子量を有する水溶

- 7 -

水性のN-ビニルピロリドン重合体としてはN-ビニルピロリドン単独重合体のほか、N-ビニルピロリドンと少量の、好ましくは全単量体の5~45モル%の、他の共重合可能なモノレフィン性不飽和単量体たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1~8個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのアクリル酸エステル及び(又は)メタクリル酸エステル、ステアロール又はビニルアルコールとの共重合体も、これらの共重合物がなかなり水溶性である限り使用することができる。反応性の側基を有する共重合体、たとえばグリシジルアクリレート、ブタジエン-1,2-モノオキシド、グリシジルアルリルエーテル、ビニルイソシアナート、アルリルアルコール、N-メタロールアクリルアミド及び(又は)無水マレイン酸との共重合体の使用も好ましい。共重合体中の側基は好ましくは共重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有する化合物たとえばメタクリル酸、アクリル酸、無水メタクリル酸及び(又は)無水アクリル酸、アルリルアルコール及び(又は)アクリルアミドと反応させることができる。これにより側基に位置するオレフィン性の原子団を重合体分子に導入することができ、これにより露光に際しての混合物の架橋が容易となる。

少なくとも500の分子量を有し、そのカルボキシル基含量が重合体ポリカルボン酸の少なくとも5重量%である好適なポリカルボン酸は特に、単独重合又は共重合の可能な3~12個特に3~6個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和カルボン酸たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アコニツト酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、メチレングルタル酸、桂皮酸ならびにマレイン酸、フマル酸及び他の前記のポリカルボン酸のO1~O8-アルキル半エステルの単独重合体又は共重合体であつて、水又はアルカリ水溶液に可溶であるか又は少なくともこれらの中で膨潤可能であるものである。好ましいものはポリアクリル酸であ

る。好ましいものはポリアクリル酸であ

- 10 -

特開 昭47-8657 (の

性のN-ビニルピロリドン重合体15~80

重量%、特に30~60重量%及び

(A2) 少なくとも500の分子量を有しそのカルボキシル基含量が重合体ポリカルボン酸の少なくとも5重量%、好ましくは20重量%である、水又はアルカリ水溶液に可溶か又はこれらの中で膨潤可能なポリカルボン酸20~85重量%特に40~70重量%から成る混合物40~97重量%、特に55~85重量%及び

から成る混合物40~97重量%、特に55~85重量%及び

(B) 混合物A1+A2と融和し、常圧において100℃より低い温度で沸騰せず、1個より多くの光重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有する好ましくは少なくとも1種の単量体、又は主成分部分が1個より多くの光重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有する少なくとも1種の単量体から成るオレフィン性不飽和単量体混合物3~60重量%、特に15~45重量%から成る。この際A1及びA2の混合物は好ましくは会合体として存在する。

くは会合体として存在する。

- 8 -

り、またきわめて好適なものはアクリル酸又はメタクリル酸と無水マレイン酸との共重合物及び俾いてこれを加水分解するか又は1~8個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロキシ化合物と反応させたものである。好ましい実施例においてはたとえ60~80モル当のアクリル酸を20~40モル当のマレイン酸と、たとえ沈殿重合の普通の方法により共重合させる。ポリカルボン酸及び特に、3~5個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和カルボン酸の共重合物であつて、側鎖に位置する光重合可能なオレフィン性2重結合を有する分子構成要素を5~30モル当の量で含有するものがきわめて好適であることが知られた。この種のポリカルボン酸は有利には、たとえ60~80モル当のアクリル酸又はメタクリル酸及び20~40モル当の無水マレイン酸からの共重合体を水酸基を有するオレフィン性不飽和化合物たとえ、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールのモノアクリレート又はメタクリレートたとえエチレン

- 11 -

ド基、ウレタン基又はエステル基を有する単量体。たとえ2~12個の炭素原子を有するジアミンからのビスアクリルアミド又はビスメタクリルアミドたとえヘキサメチレン-1,6-ビスアクリルアミド、ブチレン-1,4-ビスメタクリルアミド、 $\alpha$ -キシリレンビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド又はメタクリルアミド、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオール1モルとN-メタロールアクリルアミド又はN-メタロールメタクリルアミド2モルからの反応生成物(ジエーテル)たとえ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールのモノアクリレート又はメタクリレートたとえ1,4-ブタンジオールモノアクリレート2モルとジイソシアナートたとえトリレンジイソシアナート1モルからの反応生成物すなわち分子中に2個のオレフィン性2重結合、2個のエステル基及び2個のウレタン基を有する単量体、2~12個の炭素原子を有する多価

- 13 -

グリコールモノメタクリレート又は1,4-ブタンジオールモノアクリレートあるいはアルリルアルコールと反応させることにより製造することができる。最後にあげた種類のポリカルボン酸は露光に晒して、おそろく光重合による著しい架橋により、混合物の親水性の低下を増す。

オレフィン性不飽和単量体としては、好ましくは1個より多くの光重合可能なオレフィン性2重結合を有する単量体が考慮される。これらは相互の混合物として、又は少量のモノオレフィン性不飽和単量体との混合物として用いてもよいが、モノオレフィン性単量体の割合は一般に全単量体量の30重量%、好ましくは20重量%を超えてはならない。単量体は常に常圧において100℃以下で沸騰してはならず、そして単量体もしくは単量体混合物は、安定でかつ密な混合物を製造することができるために混合物A1+A2とかなりの程度に融和性でなければならぬ。きわめて好適なものは数個のオレフィン性不飽和2重結合を有し、極性基たとえアミ

- 12 -

のアルコール又はフェノールのジ-、トリ-及びポリアクリレートたとえトリメタロールプロパンジアクリレート又はトリアクリレート、多価アルコールのマレイン酸又はフマル酸半エステルであつて単量体分子中に少なくとも2個のO=C結合を有するもの、さらにトリアルリルシシアヌレート又は1,3,5-トリアトリロイルパーヒドロトリアジンである。

多くの場合に少量添加混合されるモノオレフィン性単量体としてはたとえアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メタロールアクリル(又はメタクリル)アミド及びその1~8個の炭素原子を有するアルコールとのエーテル、2~12個の炭素原子を有する脂肪族のジオール又はポリオールのモノアクリレート又はメタクリレートたとえ1,4-ブタンジオールモノアクリレート又はジエチレングリコールモノメタクリレート、あるいはこれらのジオール又はポリオールとマレイン酸又はフマル酸とのモノエ

- 14 -

ステルとたとえばトリエチレングリコールモノメレインートが考慮される。

好ましくは混合物  $A_1 + A_2 + B$  にさらに光開始剤、すなわち光の作用下に重合を誘発する化合物を添加混合する。光の作用下に重合を誘発する化合物としては光の作用下にラジカルに分解してこの際重合を誘発する作用をする自体公知の化合物、たとえばジエー・コサー著「ライト・センシティブ・システムズ」、ジエー・ワイリー・アンド・サンズ出版社、ニュー・ヨーク、1965年、158～193頁に記載されているものが適している。好適な光開始剤の例はベンゾフェノン型の芳香族カルボニル化合物、特に隣接ケトアルドニル化合物たとえばベンズル又はジアセチル、 $\alpha$ -ケトアルドニルアルコールたとえばベンゾイルアルコール類、ベンゾイン、アシロインエーテルたとえばベンゾインイソプロピルエーテル及び $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、 $\beta$ -置換芳香族アシロインたとえば $\alpha$ -メチルベンゾイン又は $\alpha$ -ケトカルボ

- 15 -

本質的に変えることなく含有することができる。

本発明の混合物の製造は好ましくは成分を溶解された形で一緒にすることにより行われ、この溶解性の有機溶剤たとえば、低級アルコールたとえばメタノール、エタノール、プロパノール又はイソプロパノール、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、水酢酸、ジオキサン、テトラヒドロフラン又はこの種の溶剤の混合物が適していることが知られた。

印刷型もしくは平版印刷型を製造するためには、感光性混合物を好ましくはその溶液の形で、公知方法たとえば鋳造、浸漬、噴霧又は流注により、寸法安定性の固いか又は曲げやすい金属、木材、人造物質又は紙の支持体の上に、溶剤混合物を吸引透過又は蒸発したのちに一般に0.0004～4mm、好ましくは0.001～0.01mmの厚さの感光性混合物の層を生ずるような量において塗す。

乾燥された平版印刷型は好ましくは後に露光の前に、さらに短時間60～150℃で乾燥

- 17 -

特開 昭47-8657 (6)

ン酸たとえばベンゾイル酸、ハロゲン化合物たとえばヨードホルム又はトリヨード酢酸、金属カルボニル化合物たとえばシクロペンタジエニルモリブデントリカルボニル又は有機ハロゲン化合物と組み合わせたトリフェニルホスフィン鉄テトラカルボニルである。光開始剤は混合物  $A_1 + A_2 + B$  に対し一般に0.01～20重量%、好ましくは1～15重量%の量で用いられる。

重合防止剤としては普通のもの、特にハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-キノリン、チオ尿素、塩化銅(I)、メチレンブルー、p-ナフチルアミン、ナトリウム-N-ニトロシクロヘキシルヒドロキシルアミン、p-ナフトール及びフェノール類が適している。これらは全混合物  $A + B$  に対し好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.01～0.5重量%の量で用いられる。さらに感光性混合物は場合により染料たとえばインジゴイド染料、たとえばジアルカリ塩としてのインジゴ-2,5-ジスルホン酸及び(又は)充填物を、本発明の混合物の特性を

- 16 -

されるか又は乾燥器中で加熱される。正確な乾燥時間及び乾燥温度は混合物の種類によつて定まり、それぞれの感光性混合物につき少数の予備実験により求めることができる。続いて普通の露光装置の中で、透明な膜面を通して好ましくは約0.1～10分間露光させる。露光時間は開始剤濃度、防止剤濃度、層の乾燥時間ならびにポリカルボン酸及びN-ビニルピロリドン重合体の重合度によつて定まり、これは少数の予備実験により容易に求めることができる。

こうして製造された平版印刷型によれば、さらに予備処理することなく普通のオフセット印刷機中で高い印刷部数の良好な印刷を製造することができる。この際用いられるふき取り用水はpH値7を越えてはならない。

露光されない平版印刷型は光に敏感であり、従つて暗所においてのみ保存することができる。しかし本発明の混合物に光開始剤を加えないことにより、光に敏感でない平版印刷型を製造することもできる。こうして製造された平版印刷

- 18 -

型は日光のあたるところに貯蔵することができ  
る。 による露光の前にこの平版印刷型は有機  
溶液中又は水中の光開始剤の溶液を噴霧するこ  
とにより増感され、そして溶液を蒸発除去した  
のちに像により露光される。

感光性混合物を露光させるためには3000~  
7000 オングストロームの波長の光を発する光  
源、たとえばキセノン灯、発光物質管、水銀蒸  
気灯又は炭素弧光灯が特に適している。

下記実施例中の部及び多は別に指示しない限り  
重量比に關し、重量部は容量部に対し等しいの  
關係にある。

#### 実施例 1

ベンゾール中のアクリル酸の沈殿重合によ  
り製造されたポリ<sup>アクリル</sup>酸(分子量 $10^5$ 以上)  
72部、エチレングリコール1モル及びN-メチ  
ロールアクリルアミド2モルからのジエーテル  
80部、ベンゾインメチルエーテル6部及びヘイ  
ドロキノン0.1部をジメチルホルムアミド3500  
容量部に60℃で溶解する。少量の不溶分をガラ

- 19 -

5時間70℃に加熱する。その後回転蒸発器中  
で水を除去し、そしてポリアクリル酸をテトラ  
ヒドロフラン10容量部に溶解する。この溶液  
にトリエチレングリコールジアクリレート3部、  
2酸化チタン3部、ベンゾイルカルボン酸0.5  
部及びメチレンブルー0.02部を加える。両方  
の溶液を一槽にしてアルミニウム箔上に、0.0005  
mmの厚さを生ずるような量で噴霧する。テト  
ラヒドロフランが蒸発したのち感光性のアルミ  
ニウム箔を10分間150℃で乾燥する。その後  
灰色調を有する透明膜面を通して0.5分間像に  
より露光したのち印刷用箔が得られ、これに  
より小型のオフセット機械中で良好な色価安定性  
の欠点のない印刷を得ることができる。

#### 実施例 3

N-ビニルピロリドン500部、ビニルイ  
ソシアナート100部及びアゾジイソ酪酸ジニ  
トリル<sup>0.5部</sup>を乾燥ベンゾール5000容量部に溶解し、  
そして4時間窒素気流中で加熱煮沸させる。生  
成した重合物をシクロヘキサン中に注ぐことに

- 21 -

#### 特許 第47-8657 の

スルを満して通過することにより分離する。こ  
の溶液にジメチルホルムアミド1000容量部中  
のN-ビニルピロリドン80モル多及び酢酸ビニ  
ル20モル多からの共重合体60部の溶液を加  
える。この溶液を銅板上に、溶剤を蒸発したの  
ち厚さ0.001mmの透明なフィルムが残るよう  
な量で塗布する。続いてこの板を乾燥器中で12  
時間90℃で乾燥する。透明な網目状の陰面を通  
して1分間露光したのち平版印刷型が得られ、  
これによりオフセット印刷機中で直接良好な品  
質の印刷を得ることができる。

#### 実施例 2

N-ビニルピロリドン70部及び酢酸ビニ  
ル50部からの市販の共重合体5部及び水酸化  
ナトリウム0.2部をn-プロパノール100容量  
部に溶解し、そして3時間50℃で酸化する。  
その後アルコールを除去し、そして残物をテト  
ラヒドロフラン100容量部に溶解する。

アクリル酸3部及びカリウムパーオキシジス  
ルファート0.1部を水50部に溶解し、そして

- 20 -

より沈殿させ、ろ過し、そして0.002の発生及び  
加熱下に、安定化されたアクリル酸3000部に  
溶解する。生成したN-ビニルピロリドン及びア  
クリル酸-N-ビニルアミドからの共重合物をシ  
クロヘキサン中で沈殿させ、シクロヘキサンを  
用いて洗浄して乾燥する。

無水マレイン酸及びステロール(モル比1:1)  
からの共重合物をエチレングリコールモノア  
クリレート1000容量部と一緒に50℃で攪拌する  
生成した半エステルを水中で沈殿させ、そして  
エタノール1000容量部に溶解する。この溶液  
にエタノール2000部中のさきに製造されたN-  
ビニルピロリドンの共重合体300部、1,1,1-  
トリメチロールプロパントリアクリレート100  
部、シクロペンタジエニル鉄ジカルボニル10  
部、ヘキサクロルキシロール100部及びチオ尿  
素1部の溶液を加える。次いで固い寸法安定性  
の紙をこの溶液を用いて被覆する。溶剤が蒸発  
したのち20秒間予備露光させ、その後直ちに  
100ワットの白熱線条灯を用いて透明な網目状

- 22 -

原図を通して15分間露光する。こうして得られた平版印刷型により、直ちに欠点のない品質の印刷が得られる。

#### 実施例4

無水マレイン酸50部及びベンゾール200容量部を蒸流下に加熱撹拌させる。3時間以内にベンゾール200容量部中の安定剤不含のアクリル酸70部及びアゾジイソ酪酸ジニトリル0.1部の溶液を滴下する。その後さらに1時間蒸流下に撹拌する。沈殿した共重合物を分別し、そして60℃で乾燥する。この共重合物50部を1,4-ブタンジオールモノアクリレート200容量部中に分散させ、そして完全に溶解するまで30℃で7時間撹拌する。その後重合物をシクロヘキサン1000容量部中に注ぐことにより沈殿させ、ろ過し、そして真空乾燥器中で30℃で乾燥する。

実施例2により製造されたN-ビニルピロリドン及びビニルアルコールからの共重合物をアクリル酸、無水アクリル酸、ピリジン及びハイドロキノン(容量比1:1:0.1:0.1)からの混合物

- 23 -

を通して2分間像により露光したのち完成した平版印刷型が得られ、その上では露光部分のインジゴ染料の脱色により像の構造をよく識別することができる。この平版印刷型により小型のオフセット印刷機中で、優秀でかつ不安の品質の100000部の印刷物を得ることができる。

出願人 バイエル・AG・フランクフルト・アム・マイン  
・フランクフルト・アム・マイン

代理人 弁理士 小林 正 雄

特開 昭47-8657 の

200部の中で完全に溶解するまで80℃で撹拌する。得られた共重合物をシクロヘキサン中に注ぐことにより沈殿させ、そして乾燥する。

アクリル酸とマレイン酸の1,4-ブタンジオールモノアクリレート半エステルから製造された共重合物8部をジメチルホルムアミド100容量部に溶解し、次いで1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート6部、α-メチロールベンゾインメチルエーテル0.5部、ハイドロキノン0.01部及び2,5-インジゴジスルホン酸のジナトリウム塩0.01部を加える。この溶液にジメチルホルムアミド200容量部中のN-ビニルピロリドン共重合物10部の透明な溶液を加える。固着をよくするため50重量部の水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間腐食させたアルミニウム板を、この溶液に浸漬して徐々に引き出す(1mm/分)ことにより室温で乾燥する。これにより0.0015mmの層の厚さが得られる。続いてこの板を乾燥器中で15分間115℃に加熱する。

普通のオフセット露光装置中で網目状の原図

- 24 -

#### 6. 前記以外の発明者

住所 ドイツ国6800マンハイム・ガリレイシュトラ

-セ19

氏名 ベーテル・リヒテル

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出願国 ドイツ国

出願日 西暦1970年10月9日

出願番号 P 20 49 6213

手 続 補 正 (自発)

特願 昭47-8657 (外)

訂 正 (特願昭46-78812号)

昭和47年1月9日

特許庁長官井土武久殿

1. 事件の表示 特願昭46-78812号
2. 発明の名称 インサツペンセイゾウキ カンロウセイロソコソフ  
印刷版製造用の感光性混合物
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所  
氏 名 (908) パーディツシエ・アニリン・ウント・ソーダ  
(名 称) ・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト
4. 代 理 人  
住 所 東京都港区芝西久保桜川町24番地 双葉ビル  
氏 名 弁理士 (3404) 小 林 正 雄  
電話 (03) 0914番
5. 補正命令の日付  
昭和 年 月 日
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の項
8. 補正の内容 別紙訂正書のとおり

明細書中下配の訂正を行なう。

1. 才5頁4行の「原因」を「原因」に改める。
2. 才15頁下から8行の「2重結合」を「2重結合」に改める。
3. 才20頁7~8行の「12時間」は誤記につき「12分間」に改める。
4. 才22頁8行の「共重合物」の後に「200部」を加入する。

出願人 パーディツシエ・アニリン・ウント・ソーダ  
・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト  
代理人 弁理士 小 林 正 雄

